

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 1 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

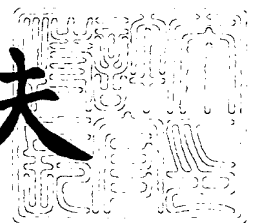
出 願 番 号            特 願 2 0 0 1 - 0 9 2 8 8 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 1 - 0 9 2 8 8 8 ]

出      願      人            新日本石油株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 0 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0285

【提出日】 平成13年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F265/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

【氏名】 錦谷 禎範

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

【氏名】 小林 正明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

【氏名】 猪飼 慶三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

【氏名】 朝野 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103285

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100093540

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡澤 英世

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 073406

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

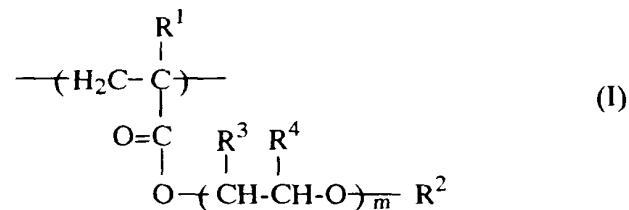
【発明の名称】 高分子固体電解質の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも下記成分 (a) および (b) を反応させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

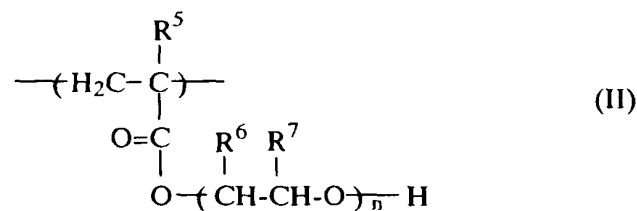
(a) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位 (構造単位 I) および下記一般式 (II) で表される繰り返し単位 (構造単位 II) を有し、構造単位 I と構造単位 II とのモル比が  $1/5 \sim 1,000/1$ 、数平均分子量が  $1,000 \sim 1,000,000$  であるアクリル系共重合体

【化 1】



(式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はそれぞれ水素または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良く、 $m$  は 0～100 の整数を示す。)

【化 2】



(式 (II) 中、 $\text{R}^5$  は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  はそれぞれ水素または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良く、 $n$  は 1～100 の整数を示す)

(b) 下記一般式 (III) で表される化合物



(式 (III) 中、 $\text{R}^8$ は炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を示す)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は高分子固体電解質の製造方法に関する。特に、本発明はエレクトロクロミック素子、二次電池、キャパシタ等に好適に用いられるイオン伝導度の高い高分子固体電解質の製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、無機の固体電解質と比較して、成形性があり、大面積薄膜化が容易であり、フレキシビリティがあり、電極との密着性に優れている等の特徴を有する有機高分子固体電解質の開発がさかんに行われている。

有機高分子固体電解質としてはいくつかの高分子体が提案されているが、例えば特開平 4-171603 号公報では電解重合を用いており、特開昭 60-31555 号公報では反応時間が非常に長いために、それぞれ生産性に問題があった。また、特開平 2-298504 号公報では前駆体モノマーを重合させるため、場合によっては重合収縮が起こる可能性があり、工業的に容易に製造することが難しいという問題があった。

##### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来の問題点を克服し、イオン伝導度の高い高分子固体電解質を容易に製造できる方法を提供するものある。

##### 【0004】

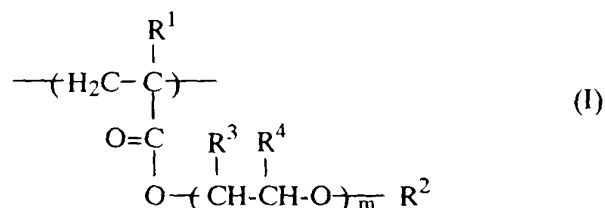
#### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、少なくとも下記成分 (a) および (b) を反応させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法に関する。

(a) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位 (構造単位 I) および下記一般

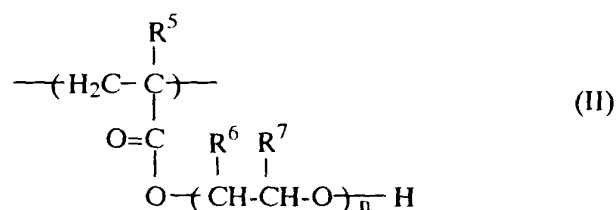
式 (II) で表される繰り返し単位 (構造単位 II) を有し、構造単位 I と構造単位 II とのモル比が  $1/5 \sim 1,000/1$ 、数平均分子量が  $1,000 \sim 1,000,000$  であるアクリル系共重合体

## 【化 3】



(式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はそれぞれ水素または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良く、 $m$  は 0～100 の整数を示す。)

## 【化 4】



(式 (II) 中、 $\text{R}^5$  は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  はそれぞれ水素または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良く、 $n$  は 1～100 の整数を示す)

(b) 下記一般式 (III) で表される化合物



(式 (III) 中、 $\text{R}^8$  は炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を示す)

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の高分子固体電解質の製造方法は、少なくとも、(a) 前記一般式 (I

）で表される繰返し単位（構造単位 I）および前記一般式（II）で表される繰返し単位（構造単位 II）を有し、構造単位 I と構造単位 II とのモル比が  $1/5 \sim 1$ 、 $000/1$ 、数平均分子量が  $1,000 \sim 1,000,000$  であるアクリル系共重合体（成分（a））と、（b）前記一般式（III）で表される化合物（成分（b））とを反応させることを特徴とする。

#### 【0006】

まず、成分（a）について説明する。

成分（a）のアクリル系共重合体の前記一般式（I）で表される繰返し単位において、 $R^1$  は水素または炭素数  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  のアルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  のアルキル基、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ水素または炭素数  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良い。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられ、互いに同一でも異なっても良い。特に  $R^1$  は水素またはメチル基であることが好ましく、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ水素であることが好ましい。 $m$  は  $0 \sim 100$  の整数を示し、 $1$  以上が好ましく、 $2$  以上がより好ましい。また  $50$  以下が好ましく、 $25$  以下がより好ましい。

#### 【0007】

成分（a）のアクリル系共重合体の前記一般式（II）で表される繰返し単位において、 $R^5$  は水素または炭素数  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  のアルキル基を示し、 $R^6$  および  $R^7$  はそれぞれ水素または炭素数  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  のアルキル基を示し、各々同一でも異なっても良い。 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられ、互いに同一でも異なっても良い。特に  $R^1$  は水素またはメチル基であることが好ましく、 $R^6$  および  $R^7$  はそれぞれ水素であることが好ましい。 $n$  は  $1 \sim 100$  の整数を示し、 $2$  以上が好ましい。また  $50$  以下が好ましく、 $25$  以下がより好ましい。

#### 【0008】

成分（a）のアクリル系共重合体は、一般式（I）で示される構造単位 I と一

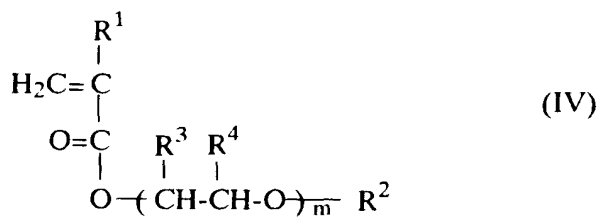
般式 (II) で示される構造単位 II のモル比 (構造単位 I / 構造単位 II) が、1 / 5 ~ 1, 000 / 1 であり、好ましくは 1 / 1 ~ 100 / 1 の範囲が望ましい。また、成分 (a) のアクリル系共重合体の数平均分子量は 1, 000 以上、好ましくは 5, 000 以上であり、1, 000, 000 以下、好ましくは 100, 000 以下であることが望ましい。ここで、数平均分子量は GPC 測定により、ポリスチレン換算して求めた値である。また、これらの構造単位の結合様式は特に限定されず、例えばランダムでも、ブロックでもどちらでもよい。

## 【0009】

成分 (a) のアクリル系共重合体は、公知の方法により容易に製造することができる。代表的には、例えば、一般式 (IV) で表される化合物と一般式 (V) で表される化合物とを共重合する方法が挙げられる。

## 【0010】

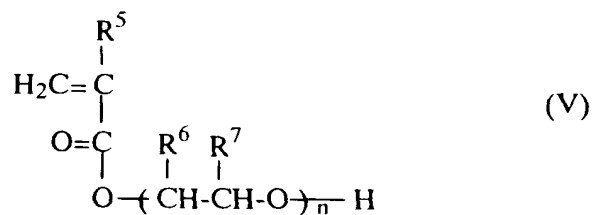
## 【化5】



(式 (IV) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $m$  は前記一般式 (I) で示したものと同一である。)

## 【0011】

## 【化6】



(式 (V) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $n$  は前記一般式 (II) で示したものと同一であ



る。)

#### 【0012】

一般式 (IV) で表される化合物としては、好適なものとして、メチルメタクリレートや、オキシエチレンユニットを 1～100、好ましくは 2～50、さらに好ましくは 2～25 の範囲で持つメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、またはこれらの混合物等を挙げることができ、これらの中でも特にメトキシポリエチレングリコールメタクリレートおよびメトキシポリエチレングリコールアクリレートが好ましく用いられる。

一般式 (V) で表される化合物としては、オキシエチレンユニットを 1～100、好ましくは 1～50、さらに好ましくは 2～25 の範囲で持つヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシポリエチレングリコールアクリレート、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

#### 【0013】

2 種類以上の一般式 (IV) で表される化合物と 1 種類または 2 種類以上の一般式 (V) で表される化合物とを共重合させてもよいし、1 種類または 2 種類以上の一般式 (IV) で表される化合物と 2 種類以上の一般式 (V) で表される化合物とを共重合させてもよい。

#### 【0014】

成分 (a) の共重合体の具体例としては、例えば、メトキシテトラエチレングリコールアクリレートと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートとヒドロキシテトラエチレングリコールメタクリレートとの共重合体、メトキシノナエチレングリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールアクリレートと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

#### 【0015】

共重合反応は、公知の方法を適宜選択することにより行うことができ、通常、溶媒中において重合開始剤の存在下に反応させる方法が例示できる。なお、この

場合、重合反応後、溶媒を除去してもしなくてもどちらでもよく、また、必要に応じて精製等の操作を行っても良い。

#### 【0016】

次に、成分 (b) について説明する。

本発明において成分 (b) として使用される一般式 (III) で表される化合物は、通常、ジイソシアナート化合物と称されるものである。一般式 (III) において、 $R^8$ は炭素数 1～20、好ましくは 2～12 の 2 価の炭化水素基を示し、炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基等が挙げられ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、トリイレン基、キシリレン基などが代表的なものとしてあげられる。

#### 【0017】

一般式 (III) で表される化合物としては、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4-トルイレンジイソシアナート、2, 6-トルイレンジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス (フェニルイソシアナート)、m-キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどを挙げることができる。もちろん、これら二種類以上の混合物であっても良い。

#### 【0018】

本発明においては、少なくとも成分 (a) と成分 (b) とを反応させることにより固化させることを特徴とする。この固化は、通常、成分 (a) と成分 (b) が架橋反応することにより生じる。

成分 (a) と成分 (b) の架橋反応には触媒を用いることができる。触媒としては、アミン化合物、スズ化合物、鉛化合物、鉄化合物等を用いることができ、アミン化合物としては、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタンが挙げられ、スズ化合物としては塩化スズ (II)、塩化スズ (IV)、テトラ- $n$ -ブチルスズ、テトラフェニルスズ、酢酸トリ- $n$ -ブチルスズ、二塩化ジ- $n$ -メチルスズ、二酢酸ジ- $n$ -ブチルスズ、二塩化ジブチ

ルスズ、ジラウリン酸- $n$ -ジブチルスズ、ジ- $n$ -ブチルスズジラウリルメルカプチド、酸化ビス(2-エチルヘキシル)スズ、2-エチルヘキシルスズ酸が挙げられ、鉛化合物としてはナフテン酸鉛、鉄化合物としてはアセチル酢酸鉄(III)が挙げられる。

#### 【0019】

これらの触媒は、一般式(III)で示される化合物の総量の0~100mol%、好ましくは0.0001~50mol%、より好ましくは、0.001~25mol%の量を用いる。

架橋反応は光反応でも、加熱反応のいずれでもよく、触媒の有無や触媒の種類等によりその条件は適宜選択される。例えば、加熱反応の場合の温度は通常40~150℃、好ましくは60~100℃であり、時間は通常1分以上、好ましくは5分~24時間である。

#### 【0020】

本発明の高分子固体電解質の製造方法においては、前述の成分(a)と成分(b)の他に、任意の成分を加えることができる。係る任意成分としては、支持電解質(成分(c))が挙げられる。

支持電解質としては、特に限定されず、各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の無機イオン塩、四級アンモニウム塩、環状四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などが挙げられる。具体的には、LiClO<sub>4</sub>、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiI、NaI、NaClO<sub>4</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、KSCN、およびKClのLi、Na、Kのアルカリ金属塩；(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、および(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>等の四級アンモニウム塩、環状四級アンモニウム塩、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>等の四級ホスホニウム塩、およびこれらの混合物が好適なものとしてあげられる。これらの支持電解質は電解質全体に対して、0~10mol/kg、好ましくは0~5mol/kgの量を用いる。

#### 【0021】

また、他の任意成分として、溶媒（成分（d））を用いても良い。溶媒は成分（a）、成分（b）および成分（c）と相溶するものであれば、特に限定はされないが、極性を示すものが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、1, 3-ジオキサン、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタンおよびテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として使用される。溶媒は、成分（a）および成分（b）を溶解させるだけの量で、電解質全体の硬化を妨げない量であれば、その使用量は特に限定されない。

#### 【0022】

本発明の製造方法により得られる高分子固体電解質は、エレクトロクロミックミラー、調光素子、表示素子などのエレクトロクロミック素子、二次電池、キャパシタ等に用いることができる。

#### 【0023】

一例としてエレクトロクロミック素子に用いる場合について以下に説明する。

エレクトロクロミック素子に本発明の製造方法により得られた高分子固体電解質を用いる場合、エレクトロクロミック化合物（電圧の印加によって可逆的な酸化還元反応を発生し、該酸化還元反応によって着色作用と消色作用を繰り返す化合物）を高分子固体電解質中に含有させるか、または高分子固体電解質層とエレクトロクロミック化合物からなる層を接触させる形態をとることが一般的である。この場合、エレクトロクロミック化合物としては任意のものをを用いることができ、アノード性エレクトロクロミック化合物、カソード性エレクトロクロミック化合物、アノード性エレクトロクロミック構造とカソード性エレクトロクロミック構造とを併有するエレクトロクロミック化合物等を用いることができる。

#### 【0024】

アノード性エレクトロクロミック化合物としては、ピラゾリン系化合物誘導体、メタロセン化合物誘導体、フェニレンジアミン化合物誘導体、ベンジジン化合物誘導体、フェナジン化合物誘導体、フェノキサジン化合物誘導体、フェノチアジン化合物誘導体、テトラチアフルバレン誘導体等が挙げられる。

カソード性エレクトロクロミック化合物としては、スチリル化合物誘導体、ビオロゲン化合物誘導体、アントラキノン系化合物誘導体等が挙げられる。

アノード性エレクトロクロミック構造としては、ピラゾリン系化合物誘導体構造、メタロセン化合物誘導体構造、フェニレンジアミン化合物誘導体構造、ベンジジン化合物誘導体構造、フェナジン化合物誘導体構造、フェノキサジン化合物誘導体構造、フェノチアジン化合物誘導体構造、テトラチアフルバレン誘導体構造等が挙げられ、カソード性エレクトロクロミック構造としては、スチリル化合物誘導体構造、ビオロゲン化合物誘導体構造、アントラキノン系化合物誘導体構造等が挙げられる。

#### 【0025】

エレクトロクロミック化合物の使用量については特に限定されず、任意成分である溶媒を使用する場合について言えば、係る溶媒に溶解する量であれば任意の量を加えることができる。一般的には、 $0 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは、 $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ の範囲で加える。もちろん、溶媒を用いなくても良い。

#### 【0026】

以下に、本発明の製造方法により得られる高分子固体電解質を利用したエレクトロクロミック素子について説明する。

エレクトロクロミック素子には通常2枚の導電基板が使用される。ここで導電基板とは電極としての機能を果たす基板を意味する。従って、導電基板には、基板自体を導電性材料で製造したものと、導電性を持たない基板の片面又は両面に電極層を積層させた積層板が包含される。導電性を備えているか否かに拘らず、基板自体は常温において平滑な面を有していることが必要であるが、その面は平面であっても、曲面であっても差し支えなく、応力で変形するものであっても差し支えない。

#### 【0027】

2枚の導電基板の少なくとも一方は透明導電基板であり、他方は透明であっても、不透明であっても差し支えなく、また、光を反射できる反射性導電基板であってもよい。

一般に、2枚の導電基板がいずれも透明である素子は、表示素子や調光ガラスに好適であり、1枚を透明導電基板とし、もう1枚を不透明導電基板としたものは表示素子に好適であり、1枚を透明導電基板とし、もう1枚を反射性導電基板としたものはエレクトロクロミックミラーに適している。

#### 【0028】

透明導電基板は、通常、透明基板上に透明電極層を積層させて製造される。ここで、透明とは可視光領域において10～100%の光透過率を有することを意味する。

透明基板の材質は特に限定されず、例えば、無色あるいは有色ガラス、強化ガラス等であって差し支えなく、無色あるいは有色の透明性樹脂でもよい。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が使用可能である。

#### 【0029】

透明電極層としては、例えば、金、銀、クロム、銅、タングステン等の金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜などが使用できる。前記金属酸化物としては、例えば、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ )、酸化錫、酸化銀、酸化亜鉛、酸化バナジウム等が挙げられる。電極層の膜厚は、通常10～500nm、好ましくは50～300nmの範囲にあり、表面抵抗（抵抗率）は、通常0.5～500 $\Omega/\text{cm}^2$ 、好ましくは1～50 $\Omega/\text{cm}^2$ の範囲にある。透明電極層の形成には、公知の手段を任意に採用することができるが、電極を構成する金属及び／又は金属酸化物等の種類により、採用する手段を選択するのが好ましい。通常は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、ゾルゲル法等が採用される。

#### 【0030】

透明電極層への酸化還元能の付与、導電性の向上、電気二重層容量の付与などの目的で、透明電極層の表面には部分的に不透明な電極活性物質の層を設けることができる。この電極活性物質としては、例えば、銅、銀、金、白金、鉄、タングステン、チタン、リチウム等の金属、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピ

ロール、フタロシアニンなどの酸化還元能を有する有機物、活性炭、グラファイトなどの炭素材、 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $NiO$ 、 $Ir_2O_3$ などの金属酸化物またはこれらの混合物が使用可能である。

#### 【0031】

電極活性物質の層を透明電極層上に設けるに際しては、透明電極層の透明性が過度に損なわれないように留意する必要がある。従って、例えば、透明なITO層上に、活性炭素繊維、グラファイト、アクリル樹脂等からなる組成物を、細かいストライプ状またはドット状に塗布する方法とか、金の薄膜上に、 $V_2O_5$ 、アセチレンブラック、ブチルゴム等からなる組成物をメッシュ状に塗布する方法が採用される。

透明であることを必要としない導電基板は、上記した透明導電基板に使用される透明基板を、透明でない各種プラスチック、ガラス、木材、石材など素材とする基板に置き換えることで、透明導電基板と同様な方法で製造することができる。

#### 【0032】

反射性導電基板としては、(1) 導電性を持たない透明又は不透明な基板上に反射性電極層を積層させた積層体、(2) 導電性を持たない透明基板の一方の面に透明電極層を、他方の面に反射層を積層させた積層体、(3) 導電性を持たない透明基板上に反射層を、その反射層上に透明電極層を積層させた積層体、(4) 反射板を基板とし、これに透明電極層を積層させた積層体、および(5) 基板自体が光反射層と電極層の両方の機能を備えた板状体などが例示できる。

#### 【0033】

反射性電極層とは、鏡面を有し、しかも電極として電気化学的に安定な機能を発揮する薄膜を意味する。そのような薄膜としては、例えば、金、白金、タングステン、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウム、銀、ニッケル、パラジウム等の金属膜や、白金-パラジウム、白金-ロジウム、ステンレス等の合金膜が挙げられる。このような鏡面を備えた薄膜の形成には、任意の方法を採用可能であって、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などを適宜採用することができる。

**【0034】**

反射性電極層を設ける基板は透明であるか、不透明であるかを問わない。従って、反射性電極層を設ける基板としては、先に例示した透明基板の他、透明でない各種のプラスチック、ガラス、木材、石材等が使用可能である。

反射板または反射層とは、鏡面を有する基板又は薄膜を意味し、これには、例えば、銀、クロム、アルミニウム、ステンレス、ニッケルクロム等の板状体又はその薄膜が含まれる。

なお、上記した反射性電極層自体が剛性を備えていれば、基板の使用を省略することができる。

**【0035】**

固体電解質層の厚さは、特に限定されないが通常  $1\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$  好ましくは  $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$  が望ましい。エレクトロクロミック素子として使用する場合は、固体電解質形成方法は特に限定されず、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって対向させ、かつその周辺部がシールされた導電基板間の空間に、前駆体溶液を注入したのちに、熱硬化させることにより、上記固体電解質層を形成する方法や、同電基板の電極上に前記固体電解質層を形成した後に、他方の導電基板を貼り合わせる方法などを用いることができる。

**【0036】****【発明の効果】**

本発明の製造方法により、イオン伝導度の高い高分子固体電解質を容易に製造することができ、得られる高分子固体電解質は、適度な弾性や可塑性に優れている。したがって、本発明の製造方法により得られた高分子固体電解質を実際の素子に応用した場合、容易に製造できるとともに、耐久性、耐温度衝撃特性などの種々の点で優れた素子を得ることが出来る。

**【0037】****【実施例】**

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

**【0038】**



## (実施例 1)

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 M90G [オキシエチレンユニット数 9]）248 g（0.5 mol）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.25 g（0.025 mol）、アゾビスイソブチロニトリル 5 g およびジメトキシエタン 50 g の混合溶液を、70℃に保ったジメトキシエタン 400 g に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同じ温度で 1 時間攪拌し、その後 80℃に昇温して 1 時間攪拌して、下記式 (VI) で表されるポリマーの溶液（ポリマー濃度 3.6 mass%）を得た。このポリマーの数平均分子量は 30,000、 $m/n$  は 20/1 であった。

## 【0039】

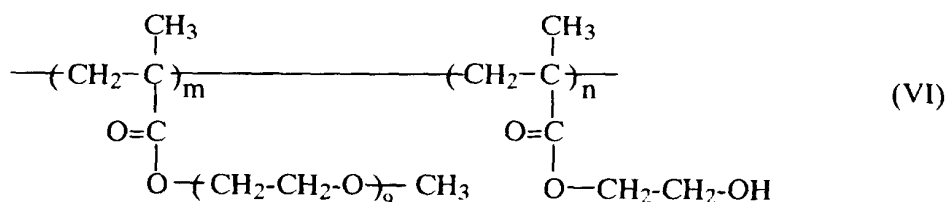
このポリマー溶液 50 g にヘキサメチレンジイソシアナート 0.7 g、リチウムパークロレート 4 g、および二塩化ジブチルスズ 0.2 g を加えて、窒素下で攪拌し、均一化させた。

この溶液をガラス上にキャストし、80℃で 1 時間加熱した。

その結果、厚さ 80  $\mu$ m の透明な高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン伝導率を測定したところ、25℃で  $6.2 \times 10^{-4}$  S/cm であった。

## 【0040】

## 【化 7】



## 【0041】

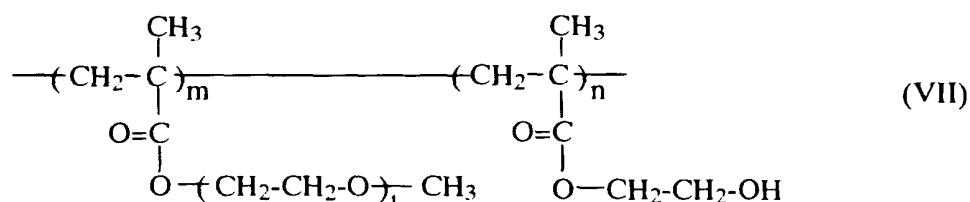
## (実施例 2)

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 M40GN [オキシエチレンユニット数 4]）138 g（0.5 mol）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 6.5 g（0.05 mol）、アゾビスイソブ

チロニトリル 5 g およびプロピレンカーボネート 50 g の混合溶液を、70℃に保ったプロピレンカーボネート 400 g に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同じ温度で 1 時間攪拌し、その後 80℃に昇温して 1 時間攪拌して、数平均分子量 25,000、 $m/n = 10/1$  の下記式 (VII) で表されるポリマーの溶液（ポリマー濃度 24 mass%）を得た。

【0042】

【化 8】



【0043】

このポリマー溶液 50 g に 2,4-トルイレンジイソシアナート 0.7 g、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート 5 g、N,N'-ジヘプチルピオロゲンジパークロレート 4 g、フェロセン 2 g、ジラウリン酸-n-ジブチルスズ 0.2 g を添加することにより、高分子固体電解質の前駆体溶液を調製した。

【0044】

<エレクトロクロミックミラーの作製>

ITO 被覆された透明ガラス基板 (230 mm × 60 mm) の ITO 面側の周辺部に、溶液注入口の部分を除いてエポキシ樹脂を線状に塗布し、この上に、一面が ITO 被覆され、その裏面が銀コート（鏡面）された反射性ガラス基板を ITO 面が向かい合うようにして重ね合わせ、接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。（セルギャップ 70 μm。）

【0045】

このセル中に上述の前駆体溶液を注入した。

注入口をエポキシ系樹脂で封止した後、このセルを 85℃で 1 時間加熱した。

このセルは組み立てた時点では着色しておらず、80%の反射率を示したが、1

． 0 V の電圧を印加すると、直ちに着色し、6 3 3 n m の光の反射率は約 1 0 % となった。

また、このセルを破壊したところ、中の電解質は固体状となっており、液が飛散することはなかった。

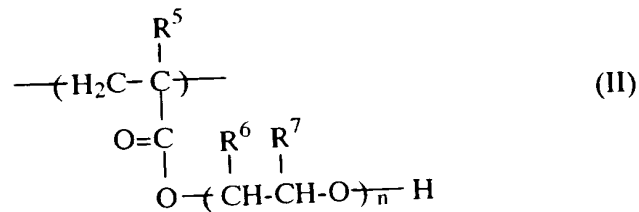
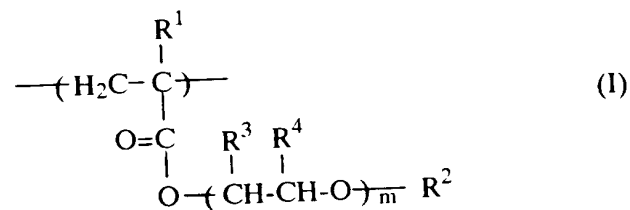
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン伝導度の高い高分子固体電解質を容易に製造できる方法を提供する。

【解決手段】 下記式 (I) と (II) の構造単位で構成されるアクリル系共重合体と、ジイソシアナート化合物とを反応させて固化させることにより、イオン伝導度の高い高分子固体電解質を容易に製造することができる。

【化 9】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 0 9 2 8 8 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 4 4 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

日石三菱株式会社

2 . 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社